

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



EP 00/3799

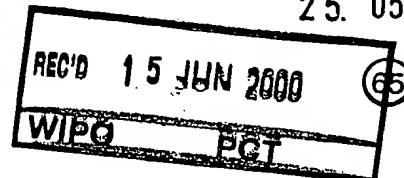
EPO - DG 1

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



25. 05. 2000



**Bescheinigung**

4

Die Grillo-Werke AG in Duisburg/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Gemisch aus Metall und/oder Legierungsteilchen und einem  
flüssigen Medium sowie Verfahren zur Herstellung desselben"

am 1. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
H 01 M 4/36 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 16. Mai 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Jerofsky

Aktenzeichen: 199 25 048.0

991132de W/br

31. Mai 1999

---

Gemisch aus Metall und/oder Legierungsteilchen und einem  
flüssigen Medium sowie Verfahren zur Herstellung  
desselben

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium sowie Verfahren zur Herstellung desselben. Derartige Gemische sind bekannt und werden zu verschiedenen Zwecken verwendet, wobei besonders bedeutungsvoll solche Gemische sind, bei denen die Metall- und/oder Legierungsteilchen sich in dem flüssigen elektrolytischen Medium auflösen können und dabei elektrischen Strom abgeben können. Es handelt sich somit insbesondere um Gemische von Metall- oder Legierungsteilchen, bei denen die Teilchen sich in einer Säure oder Lauge auflösen können. Diese chemischen Reaktionen werden in erheblichem Umfang verwertet zur Herstellung von elektrischem Strom, beispielsweise in Batterien und Akkumulatoren, d.h. wiederaufladbaren Batterien.

Ein sehr häufig eingesetztes Gemisch besteht aus Zinkteilchen oder Teilchen einer Zinklegierung und

Lösungen von Alkali als flüssigem elektrolytischen Medium. Diese Gemische werden beispielsweise eingesetzt zusammen mit Gemischen von Mangandioxid mit Anteilen eines flüssigen elektrolytischen Mediums, wobei die beiden Gemische meist durch einen Separator voneinander getrennt sind. Die Teilchen aus Zink oder Zinklegierungen werden nach verschiedenen bekannten Methoden aus flüssigem Zink oder flüssigen Zinklegierungen hergestellt, beispielsweise durch Verdüsen oder Granulieren auf einem rotierenden Granulierteller. Je nach Verfahrensbedingungen lassen sich die Korngrößen, die Korngrößenverteilung und die äußeren Formen der Teilchen einstellen, wobei häufig Siebfraktionen von Überkorn und Unterkorn abgetrennt werden.

Aus der WO99/07030 ist bekannt, den an sich bekannten Teilchen aus Zink oder Zinklegierungen gezielt mehr oder weniger Feinstkorn zuzumischen, da hierdurch die Empfindlichkeit gegen mechanische Stöße herabgesetzt werden soll. Es wird vermutet, daß diese Eigenschaften darauf zurückzuführen sind, daß ein günstigeres Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche der Teilchen besteht und dadurch die Eigenschaften der Batterien verbessert werden und/oder das Feinstkorn für bessere Kontakte zwischen den Teilchen sorgt.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Gemische aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise beim Einbau in Batterien und Akkumulatoren

optimale Eigenschaften aufweisen bezüglich Leistung, Lebensdauer, Belastbarkeit durch starke Entladungen und mechanische Stöße unter gleichzeitiger Vermeidung der Freisetzung von Gasen.

Diese Aufgabe wird jetzt dadurch gelöst, daß das Volumen des flüssigen elektrolytischen Mediums in etwa den Zwischenräumen zwischen den Teilchen bei trockener Schüttung (zum Beispiel gemäß ASTM-B 212) entspricht. Dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß das Volumen des Gemisches in etwa gleich oder nur wenig größer ist als das Volumen der trockenen Schüttung der Metall- und/oder Legierungsteilchen. In diesen Gemischen ist praktisch gewährleistet, daß ein direkter Kontakt zwischen nahezu allen Teilchen besteht; aber dennoch genügend flüssiges elektrolytisches Medium vorhanden ist, um die Metall- und/oder Legierungsteilchen aufzulösen und dabei Strom zu erzeugen.

Ein möglicher Nachteil derartiger Gemische ist, daß sie nicht so leicht in üblicher Weise dosierbar sind, da sie weder fließfähig noch rieselfähig sind, sondern eine relativ feste Konsistenz aufweisen. Um diese Gemische herzustellen und dosiert beispielsweise in Batterien einfüllen zu können, ist es daher möglich, zunächst ein Gemisch mit überschüssigen Mengen des elektrolytischen Mediums herzustellen und dafür zu sorgen, daß dieser Überschuß nachträglich nach der Dosierung aus dem Gemisch abfließen kann oder abgesaugt wird. Bei der Herstellung von Batterien auf Basis von Teilchen aus Zink oder

Zinklegierungen sowie Mangandioxid, ist dies relativ leicht zu bewerkstelligen, indem man nach der Einbringung des Mangandioxids und der Einführung des Separators, beispielsweise aus Papier oder Fliessen, auf die Befeuchtung des Separators ganz oder teilweise verzichtet und die hierfür verwendete Menge an flüssigem Medium dazu verwendet, das Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und dem flüssigen elektrolytischen Medium besser dosierbar zu machen.

---

Nach dem Einbringen dieses dosierbaren Gemisches wird dann die überschüssige Menge des elektrolytischen Mediums durch den Separator abgesaugt und auch dem Mangandioxid zugeführt. Die fertige Batterie enthält somit durchaus nach bisherigen Methoden hergestellten Batterien vergleichbare Mengen an elektrolytischem Medium. Das Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen enthält hingegen nicht mehr den üblichen Volumenüberschuß an flüssigem elektrolytischen Medium, der bisher so gewählt wurde, daß das Gemisch gut dosierbar war. Das Volumen des flüssigen Mediums paßte jedoch nicht in das freie Porenvolumen der Teilchen.

Um ein nachträgliches Absetzen der Metall- und/oder Legierungsteilchen in dem elektrolytischen Medium zu verhindern, wird diesem Gemisch bisher im allgemeinen ein Geliermittel zugegeben. Sowohl das Geliermittel als auch die überschüssige Menge an elektrolytischem Medium können aber die Eigenschaften der fertigen Batterie beeinflussen und bestimmte Eigenschaften sogar verschlechtern.

Beispielsweise stehen nicht alle Teilchen in unmittelbarem Kontakt mit anderen Teilchen, so daß keine elektronische Leitfähigkeit zwischen ihnen besteht. Es wächst somit der innere Widerstand der Batterie. Durch den Zusatz von Geliermittel kann die elektrische Leitfähigkeit des elektrolytischen Mediums herabgesetzt werden. Weiterhin sind alle bisher hergestellten Batterien mehr oder weniger empfindlich gegen starke mechanische Stöße und Erschütterungen.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische, in denen das Volumen des Mediums in etwa den Zwischenräumen zwischen den Teilchen bei trockener Schüttung entspricht, besteht praktisch direkter metallischer Kontakt zwischen nahezu allen Teilchen. Dies vermindert den inneren Widerstand der Batterie und vermindert vor allem auch die Stoßempfindlichkeit.

Da das Gefüge dieser Teilchen relativ stabil ist, kann sogar auf die Verwendung von Geliermittel mehr oder weniger verzichtet werden. Auf alle Fälle kann der Zusatz an Geliermittel erheblich vermindert werden. Gewünschtenfalls können aber auch die bisher üblichen Mengen zugesetzt werden.

Die trockene Schüttung stellt ein noch relativ lockeres Gefüge dar. Durch intensives Rütteln und Schütteln sind derartige trockene Schüttungen durchaus weiter verdichtbar. Da jedoch bei Batterien auch eine ausreichende Menge an flüssigem elektrolytischem Medium



notwendig ist, wird die maximal mögliche Verdichtung der Metall- und/oder Legierungsteilchen vermieden. Es wird aber auch der bisher verwendete nicht unerhebliche Volumen-Überschuß an flüssigem elektrolytischem Medium vermieden. Erfindungsgemäß werden die Gemische zunächst mit überschüssigen Mengen des elektrolytischen Mediums dosierbar gemacht, dann dosiert und danach von den überschüssigen Mengen an elektrolytischem Medium befreit. Dies erfolgt praktisch durch Absaugen, wobei z. B. diese überflüssige Menge vom Separator und der Kathode aufgenommen wird.

Die Schüttdichte bei trockener Schüttung beispielsweise gemäß ASTM-B 212 ist in erheblichem Maße abhängig von der Korngröße, der Korngrößenverteilung und der äußeren Form der Teilchen. Um einerseits den Vorteil der relativ stabilen Struktur mit metallischen Kontakten der Teilchen untereinander zu erreichen und andererseits ausreichende Mengen an flüssigem elektrolytischem Medium in dem Gemisch unterbringen zu können, empfiehlt es sich bei Verwendung von Zink oder Zinklegierungen Material einzusetzen, welches eine trockene Schüttdichte kleiner als 2,8 g/ml aufweist. Dies ist beispielsweise möglich bei Verwendung von Material, welches bedingt durch das Herstellungsverfahren viele längliche oder länglich-platte Teilchen aufweist, da dies zu einer niedrigeren Schüttdichte führt. Dies bedeutet, daß zwischen den Teilchen ein relativ großes Porenvolumen vorhanden ist. Bei Verwendung derartiger Materialien ist es dann durchaus möglich, in der fertigen Batterie eine

vergleichbare Gewichtsverteilung zwischen Metallteilchen und flüssigem elektrolytischem Medium herzustellen, wie bei den bisher hergestellten Batterien. Diese Gewichtsmengenverteilung hat sich im Prinzip bewährt und würde daher von den Batterieherstellern nur ungern wesentlich verändert werden. Geändert werden muß erfindungsgemäß auch nicht die Art der Zudosierung der Gemische aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und flüssigem elektrolytischem Medium. Geändert werden kann die Befeuchtung des Separators mit Tränkelektrolyt. Dieser Schritt kann entweder ganz entfallen oder mit einer deutlich geringeren Menge an Tränkelektrolyt durchgeführt werden, da das erfindungsgemäß verwendete Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und flüssigem elektrolytischem Medium in der Lage ist, das überschüssige elektrolytische Medium an den Separator und die Kathode abzugeben. Darüber hinaus kann die Herstellung der Batterien in den verschiedenen genormten Größen unverändert weiterbenutzt werden. Beispielsweise können die heutzutage üblichen quecksilberfreien Zinklegierungen zum Einsatz kommen, die wenig gasen aber umweltfreundlich sind. Die erfindungsgemäßen Gemische aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium können aber auch in anderen Typen von Batterien und Akkumulatoren zum Einsatz kommen und auch hierbei neue und vorteilhafte Eigenschaften der Batterien und Akkumulatoren bewirken.

Patentansprüche

1. Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen des Mediums in etwa den Zwischenräumen zwischen den Teilchen bei trockener Schüttung entspricht.

---

2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen des Gemisches in etwa gleich oder nur wenig größer ist als das Volumen der trockenen Schüttung der Metall- und/oder Legierungsteilchen.
3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch direkten Kontakt zwischen nahezu allen Teilchen aufweist.
4. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolytische Medium kein oder nur wenig Geliermittel enthält.
5. Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- und/oder Legierungsteilchen aus Zink oder einer Zinklegierung bestehen.
6. Gemisch gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen eine Schüttdichte kleiner als 2,8 g/ml aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung des Gemisches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein dosierbares Gemisch mit überschüssigen Mengen des elektrolytischen Mediums hergestellt wird

---

und dieser Überschuß nachträglich nach der Dosierung aus dem Gemisch abgesaugt wird.

Zusammenfassung

Das Gemisch aus Metall- und/oder Legierungsteilchen und einem flüssigen elektrolytischen Medium weist die Eigenschaft auf, daß das Volumen des Mediums in etwa den Zwischenräumen zwischen den Teilchen bei trockener Schüttung (z.B. gemäß ASTM-B 212) entspricht. Dies gewährleistet direkten metallischen Kontakt zwischen den Teilchen.

THIS PAGE BLANK (verify)